

ELECTROLESS GOLD PLATING SOLUTION

Patent Number: JP2004137589
Publication date: 2004-05-13
Inventor(s): TANABE YASUHIRO; KUDO KIMIKO; YAMAGUCHI NAOMI; MURATA TOSHIYA
Applicant(s): OKUNO CHEM IND CO LTD
Requested Patent:  JP2004137589
Application Number: JP20020305661 20021021
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C18/44
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroless gold plating solution which is excellent in stability and can form a uniform electroless gold plating film excellent in adhesiveness while greatly suppressing the corrosion of a substrate metal.

SOLUTION: The electroless gold plating solution is an aqueous solution containing a water-soluble gold salt, a complexing agent, and a sulfite adduct of an aldehyde. Preferably, the solution contains 0.0005-0.03 mol/L in terms of gold ion of water-soluble gold salt, at least 0.00025 mol/L complexing agent, and 0.0005-0.5 mol/L sulfite adduct of an aldehyde.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-137589

(P2004-137589A)

(43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int. Cl.⁷

C23C 18/44

F I

C23C 18/44

テーマコード (参考)

4K022

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-305661 (P2002-305661)
(22) 出願日 平成14年10月21日 (2002.10.21)(71) 出願人 591021028
奥野製薬工業株式会社
大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号
(74) 代理人 100065215
弁理士 三枝 英二
(74) 代理人 100076510
弁理士 掛樋 悠路
(74) 代理人 100086427
弁理士 小原 健志
(74) 代理人 100090066
弁理士 中川 博司
(74) 代理人 100094101
弁理士 館 泰光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解金めっき液

(57) 【要約】

【課題】 下地金属の腐食を極力抑えて、均一で密着性に優れた無電解金めっき皮膜を形成することができ、しかも安定性に優れた無電解金めっき液を提供する。

【解決手段】 水溶液金塩、錯化剤、及びアルデヒドの亜硫酸塩付加物を含有する水溶液からなる無電解金めっき液。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水溶液金塩、錯化剤、及びアルデヒドの亜硫酸塩付加物を含有する水溶液からなる無電解金めっき液。

【請求項 2】

水溶性金塩を金イオン濃度として 0.0005～0.03 モル/l、錯化剤を 0.00025 モル/l 以上、及びアルデヒドの亜硫酸塩付加物を 0.0005～0.5 モル/l 含有する水溶液である請求項 1 に記載の無電解金めっき液。

【請求項 3】

更に、亜硫酸塩を含有する水溶液である請求項 1 又は 2 に記載の無電解金めっき液。

10

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、無電解金めっき液に関する。

【0002】**【従来の技術】**

プリント基板等の配線基板は、はんだ付性、ワイヤーボンディング性等の改善のために、配線回路の部品実装部分、端子部分等に金めっき皮膜を形成することが多い。この場合に、一般には、配線回路の耐食性向上、金の拡散防止等の目的で、金めっきの下地皮膜としてニッケルめっき皮膜が形成されている。

20

【0003】

近年、半導体素子の集積化が急速に進み、これを搭載する配線基板にも高い配線密度が要求されており、現在では電氣的に独立した配線パターンが主流となっている。このような場合、電気めっき法ではめっき皮膜を形成できない部分が発生するため、無電解めっき法が採用されており、通常は、無電解ニッケル—リン皮膜を形成した後、無電解金めっき皮膜が形成されている。

【0004】

無電解金めっき液としては、置換タイプの無電解金めっき液と自己触媒タイプの無電解金めっき液が知られている。これらの内で、置換タイプの無電解金めっき液は、ニッケル等の下地金属との置換反応によって金が析出するものであるが、一般に、下地金属の種類や作業条件等の要因の影響を受けやすく、ニッケル皮膜が過度に浸食されて、析出した金皮膜の外観が赤みを帯びたり、金とニッケル等の下地金属との密着性の低下を引き起こすという問題がある（例えば、非特許文献 1 参照）。

30

【0005】

一方、自己触媒タイプの無電解金めっき液は、還元剤を含有するめっき液であり、形成された金めっき皮膜による自己触媒作用を利用して、還元作用で金を析出させるものである。このような自己触媒タイプの無電解金めっき液は、下地金属に直接皮膜を形成することが難しく、下地金属に直接めっきを行うと、粗雑な析出になる場合や未析出部分が生じる場合があり、下地金属との密着性が不十分になりやすい。更に、自己触媒タイプの無電解金めっき液は、安定性が悪く、長期間保存すると、めっき液が分解して不要部分やめっき液中に金が析出するという欠点もある。

40

【0006】**【非特許文献 1】**

渡辺、外 3 名、「はんだ固定強度に及ぼす無電解ニッケル—置換金めっきプロセスの影響」、第 16 回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集、(社)エレクトロニクス実装学会、平成 14 年 3 月 5 日、p 85—86

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の主な目的は、下地金属の腐食を極力抑えて、均一で密着性に優れた無電解金めっき皮膜を形成することができ、しかも安定性に優れた無電解金めっき液を提供することで

50

ある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記問題点に鑑みて鋭意研究を重ねてきた。その結果、無電解金めっき液の還元剤としてアルデヒドの亜硫酸塩付加物を用いる場合には、めっき液の安定性を阻害すること無く、下地金属と金との置換反応で形成された金めっき皮膜上に、還元反応によって金めっき皮膜が形成されて下地金属の腐食を抑制でき、下地金属との密着性に優れた良好な外観の無電解金めっき皮膜を形成できることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、下記の無電解金めっき液を提供するものである。

1. 水溶液金塩、錯化剤、及びアルデヒドの亜硫酸塩付加物を含有する水溶液からなる無電解金めっき液。
2. 水溶性金塩を金イオン濃度として0.0005～0.03モル/l、錯化剤を0.00025モル/l以上、及びアルデヒドの亜硫酸塩付加物を0.0005～0.5モル/l含有する水溶液である上記項1に記載の無電解金めっき液。
3. 更に、亜硫酸塩を含有する水溶液である上記項1又は2に記載の無電解金めっき液。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の無電解金めっき液は、水溶液金塩、錯化剤、及びアルデヒドの亜硫酸塩付加物を含有する水溶液である。

【0011】

上記した成分の中で、アルデヒドの亜硫酸塩付加物は、還元剤として作用するものであり、該付加物を還元剤として用いることによって、下地金属との置換反応によって形成された金めっき皮膜上に、還元反応によって良好な金めっき皮膜が形成され、下地金属の腐食が抑制されて、均一で密着性に優れた金めっき皮膜を形成することが可能となる。しかも、アルデヒドの亜硫酸塩付加物を還元剤とする場合には、無電解金めっき液の安定性が大きく阻害されることが無く、長期間安定に使用できる。

【0012】

本発明で用いるアルデヒドの亜硫酸塩付加物は、アルデヒド化合物のアルデヒド基に亜硫酸塩が付加したものである。この様なアルデヒドの亜硫酸塩付加物は、例えば、アルデヒドを含有する水溶液中に、アルデヒド基に対して、1～1.2倍モル程度の亜硫酸塩を添加し、室温で30～60分間程度反応させることによって得ることができる。

【0013】

亜硫酸塩付加物を得るために用いることができるアルデヒドの具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド等の脂肪族飽和アルデヒド；グリオキサール、スクシンジアルデヒド等の脂肪族ジアルデヒド；アクロレイン、クロトンアルデヒド等の脂肪族不飽和アルデヒド；ベンズアルデヒド、バニリン、サリチルアルデヒド、シンナムアルデヒド等の芳香族アルデヒド；フルフラール等の複素環式アルデヒド；グリオキシル酸等を挙げることができる。上記した脂肪族アルデヒド及び芳香族アルデヒドについては、炭素数が1～10程度のものが好ましく、1～8程度のものがより好ましい。

【0014】

亜硫酸塩付加物を得るために用いる亜硫酸塩としては、亜硫酸塩及び亜硫酸水素塩をいずれも用いることができる。亜硫酸塩の具体例としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム等を挙げることができ、亜硫酸水素塩の具体例としては、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素アンモニウムなどを挙げることができる。

【0015】

アルデヒドの亜硫酸塩付加物の具体例としては、ホルムアルデヒドの付加物として、ホルムアルデヒド亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒド亜硫酸カリウム、ホルムアルデヒド亜硫酸アンモニウム等を挙げることができる。

【0016】

アルデヒドの亜硫酸塩付加物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0017】

アルデヒドの亜硫酸塩付加物の濃度は、0.0005～0.5モル/l程度とすることが好ましく、0.001～0.1モル/l程度とすることがより好ましい。アルデヒドの亜硫酸塩付加物の濃度が低すぎる場合には、金めっきの析出性が低下しやすく、一方、濃度が高すぎると金めっき液が不安定になりやすいので好ましくない。

10

【0018】

本発明の無電解金めっき液では、水溶性金塩としては、公知の金めっき液において金供給源として用いられている各種化合物を用いることができる。具体的には、シアン化金第一カリウム、シアン化金第二カリウム等のシアン化金塩、塩化金酸、塩化金酸のカリウム塩、アンモニウム塩等の水溶性金化合物を用いることができるが、その他に、シアン化金、酸化金、水酸化金等の比較的溶解度の低い金化合物であっても、シアン化合物と混合して水中でシアン錯体を形成することによって金イオン源として使用できる。これらの金化合物は、一種単独または二種以上混合して用いることができる。

【0019】

金イオン濃度は、0.0005～0.03モル/l程度とすることが好ましく、0.0015～0.01モル/l程度とすることがより好ましい。金イオン濃度が低すぎる場合には析出速度が低下しやすく、一方、金イオン濃度が高すぎると、汲み出しなどによる経済的損失が大きくなるので好ましくない。

20

【0020】

錯化剤としては、公知の無電解金めっき液で用いられているものが使用できる。具体的には、リン酸、ホウ酸等の無機酸、その塩類（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）；クエン酸、グルコン酸、酒石酸、乳酸、リンゴ酸等のカルボン酸、その塩類（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）；エチレンジアミン、トリエタノールアミン等のアミン化合物；グリシン、アラニン、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸等のアミノカルボン酸、その塩類（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）；アミノトリメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸等のホスホン酸、その塩類（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）などを用いることができる。錯化剤の濃度は、特に限定的ではないが、0.00025モル/l程度以上とすることが好ましく、0.01～0.5モル/l程度とすることがより好ましい。錯化剤の濃度が低すぎると、置換反応が遅くなって十分な金めっき皮膜を形成できないので好ましくない。

30

【0021】

本発明の無電解金めっき液には、必要に応じて、亜硫酸塩を配合することができる。亜硫酸塩を配合することによって、金めっきの速度が向上して、下地金属の腐食をより一層有効に抑制でき、短時間で密着性の優れた均一な金めっき皮膜を形成することが可能となる。亜硫酸塩としては、亜硫酸塩及び亜硫酸水素塩をいずれも用いることができる。亜硫酸塩の具体例としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム等を挙げることができ、亜硫酸水素塩の具体例としては、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素アンモニウムなどを挙げることができる。本発明のめっき液中の亜硫酸塩の濃度は、0.003～0.1モル/l程度とすることが好ましい。亜硫酸塩の濃度が低すぎる場合には、金の還元析出反応を促進する効果が充分には得られず、一方、亜硫酸塩の濃度が高すぎると、汲み出しなどによる経済的な損失が生じるので好ましくない。

40

【0022】

本発明の無電解金めっき液には、更に、必要に応じて、公知の無電解金めっき液で用いられている安定剤を配合することができる。具体的には、シアン化ナトリウム、シアン化カ

50

リウムなどのシアン化合物、2-メルカプトベンゾチアゾール等の含硫黄有機化合物、ベンゾトリアゾールなどの含窒素化合物などを用いることができる。安定剤の含有量は特に限定的ではないが、0.0001~0.02モル/l程度とすることが好ましい。安定剤の配合量が少なすぎる場合には、浴の安定性を向上させる効果が十分には発揮されない。一方、安定剤の配合量が多すぎると金の析出性が低下するので好ましくない。

【0023】

また、本発明の無電解金めっき液では、液中に金コロイドが生成した場合には、空気攪拌を行うことによって、金コロイドを酸化し再溶解させて、浴を安定化させることができる。

【0024】

めっき浴のpHは、5~10程度とすることが好ましい。pHが低すぎると、還元剤の自己分解が生じ、一方、pHが高すぎると還元力が強くなり、共に浴の安定性が低下するので好ましくない。pH調整剤としては特に限定はなく、公知のめっき液で使用されている水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ、水酸化アンモニウムなどのアルカリ性化合物、硫酸、リン酸、ホウ酸などの鉱酸等を使用することができる。

【0025】

本発明の無電解金めっき液では、浴温度は40℃~90℃程度が好ましく、70~90℃程度がより好ましい。浴温度が低すぎると金の析出速度が不十分となり、浴温度が高すぎると浴の安定性が低下するので好ましくない。

【0026】

本発明の無電解金めっき液では、下地金属の種類については特に限定的ではなく、従来の置換型無電解金めっき液によって金めっき皮膜を析出させることが可能な金属であれば、何れも下地金属とすることができる。特に、プリント基板等の様に下地金属がニッケル金属や無電解ニッケルめっき皮膜の場合には、本発明の無電解金めっき液を用いることによって、ニッケル金属や無電解ニッケルめっき皮膜の腐食が抑制され、均一で密着性に優れた無電解金めっき皮膜を形成できる点で非常に有利である。この場合、無電解ニッケルめっき皮膜の種類は特に限定されず、例えば、Ni-P系無電解めっき皮膜、Ni-B系無電解めっき皮膜等を例示することができる。

【0027】

【発明の効果】

本発明の無電解金めっき液によれば、下地金属の腐食を抑制して、均一で密着性に優れた無電解金めっき皮膜を形成できる。また、めっき液の安定性も良好であり、自己分解を生じることなく長期間使用可能である。

【0028】

【実施例】

以下に製造例、実施例及び比較例を示し更に詳細に説明する。

【0029】

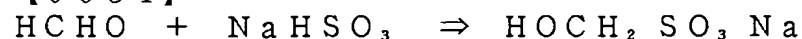
製造例1

下記実施例で用いたアルデヒドの亜硫酸塩付加物の内で、ホルムアルデヒド亜硫酸ナトリウムを下記の方法で調製した。その他の亜硫酸塩付加物についても、同様の方法で調製した。

【0030】

まず、ホルマリン溶液（ホルムアルデヒド濃度37%）をビーカーに採取し、純水で5倍に希釈した。この溶液をスターラー攪拌しながら、ホルムアルデヒドに対して等モル量の重亜硫酸ナトリウムを室温で徐々に添加した。添加後、30分間攪拌し、反応を終了させた。下記反応式により、ホルムアルデヒド亜硫酸ナトリウムが得られた。

【0031】



実施例1~6及び比較例1~2

銅による回路パターンを形成したプリント配線基板（5×5cm）（めっき有効面積15 50

cm^2) を被処理物として用い、これを脱脂液(商標: ICPクリーンS-135: 奥野製薬工業(株))に浸漬して脱脂処理し、 100 g/l 過硫酸ナトリウム水溶液に浸漬してソフトエッチングを行い、次いで 10% 硫酸水溶液に浸漬してスマット除去を行った。

【0032】

続いて、触媒液(商標: ICPアクセラ: 奥野製薬工業(株))に浸漬して、無電解ニッケル-リンめっき(商標: ICPニコロン: 奥野製薬工業(株))を行った。

これにより、膜厚 $5\text{ }\mu\text{m}$ の無電解ニッケル-リンめっき皮膜が形成された。

【0033】

次いで、下記組成の無電解金めっき液を用いて、処理温度 80°C 、処理時間 10 分で金めっき皮膜を形成した。尚、比較例2については、処理温度 85°C で 10 分間無電解金めっきを行った。 10

【0034】

(無電解金めっき組成)

シアン化第一金カリウム

0.007 モル/l

1

EDTA・ 2 Na

0.0

5 モル/l

アルデヒドの亜硫酸塩付加物

表1に記載の濃度

シアン化カリウム

$0.$

0.03 モル/l

20

(20% 水酸化カリウム溶液で $\text{pH}7$ に調整)

形成されためっき皮膜について、析出速度及びニッケル皮膜の腐食状態を調べた。めっき皮膜の厚さは、蛍光X線微小部膜厚計(「SFT-8000」セイコー電子工業(株)製)により測定した。ニッケル皮膜の腐食状態については、形成した金めっき皮膜を金剥離剤(商標: トップリップPN: 奥野製薬工業(株))で剥離後、走査型電子顕微鏡(「JSM-5800」: 日本電子(株)製)でニッケル表面を観察して評価した。また、各無電解金めっき液を 80°C で 6 時間放置した後、無電解金めっき液の分解による金の析出の有無を観察して、無電解めっき液の安定性を評価した。金の析出が認められない場合を安定と評価する。結果を下記表1に示す。

【0035】

30

【表1】

無電解金めっき液	アルデヒドの亜硫酸塩付加物	アルデヒドの亜硫酸塩付加物	アルデヒドの亜硫酸塩付加物	アルデヒドの亜硫酸塩付加物	アルデヒドの亜硫酸塩付加物	析出速度 ($\mu\text{m}/10\text{分}$)	ニッケルの腐食	安性
実施例 1	0.02	0	0	0	0	0.07	なし	安定
実施例 2	0	0.001	0	0	0	0.08	なし	安定
実施例 3	0	0	0.01	0	0	0.07	なし	安定
実施例 4	0	0	0	0.45	0	0.11	なし	安定
実施例 5	0.05	0	0	0	0.2	0.08	なし	安定
実施例 6	0	0.005	0.005	0.2	0	0.09	なし	安定
比較例 1	0	0	0	0	0	0.05	孔食あり	安定
比較例 2	0	0	0	0	0	0.08	孔食あり	安定

10

20

30

【0036】

以上の結果から明らかなように、アルデヒドの亜硫酸塩付加物を還元剤とする実施例 1 ～ 6 の無電解金めっき液によれば、下地の無電解ニッケルめっき皮膜に腐食を生じることなく、良好な無電解金めっき皮膜を形成できた。また、めっき浴の安定性も良好であった。

40

【0037】

これに対して、アルデヒドの亜硫酸塩付加物を無添加の比較例 1 によれば、金めっき皮膜の析出速度が遅く、しかも下地の無電解ニッケルめっき皮膜にピット状の腐食が多数生じた。また、このめっき液の液温を上昇させて析出速度を上昇させた比較例 2 の場合にも、下地の無電解ニッケルめっき皮膜にピット状の腐食が多数生じた。

【0038】

比較例 3

実施例 1 ～ 6 で用いた無電解金めっき液において、アルデヒドの亜硫酸塩付加物に代えて、ジメチルアミンボラン (DMA B) 0.05 モル/l を還元剤として用い、pH を 13

50

に調整（KOH水溶液を使用）した無電解金めっき液を用いて、浴温80℃で各実施例と同様にして、析出速度、ニッケル皮膜の腐食状態及びめっき浴の安定性を評価した。その結果、析出速度は0.2 $\mu\text{m}/10$ 分であり、ニッケル皮膜の腐食も生じなかったが、80℃で6時間放置した場合にめっき液の分解による金の析出が生じ、安定性が劣るものであった。

フロントページの続き

(74)代理人 100099988

弁理士 斎藤 健治

(74)代理人 100105821

弁理士 藤井 淳

(74)代理人 100099911

弁理士 関 仁士

(74)代理人 100108084

弁理士 中野 睦子

(72)発明者 田邊 靖博

大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号 奥野製薬工業株式会社表面技術研究所内

(72)発明者 工藤 喜美子

大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号 奥野製薬工業株式会社表面技術研究所内

(72)発明者 山口 直美

大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号 奥野製薬工業株式会社表面技術研究所内

(72)発明者 村田 俊也

大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号 奥野製薬工業株式会社表面技術研究所内

Fターム(参考) 4K022 AA05 AA42 BA03 DA03 DB01 DB03 DB06